

ÉTUDE

N° 554

SUR

LA VASELINE

SYNTHÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

LE 25 AVRIL 1894

PAR

Charles-Paul BUNEL

Né à Fresne (Orne) le 1^{er} juin 1868

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



CAEN

TYPOGRAPHIE-LITHOGRAPHIE Ch. VALIN

7 & 9, rue au Canu

1894

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

Professeurs

MM.

F. JEANJEAN (I. P. ☉), DIRECTEUR.	<i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
L. COURCHET (A. ☉)	{ <i>Histoire naturelle des médicaments.</i> <i>Botanique.</i>
G. MASSOL (A. ☉).	
F. GAY (A. ☉).	<i>Physique.</i>
F. GAY (A. ☉).	<i>Pharmacie.</i>
C. ASTRE (A. ☉), chargé de cours.	<i>Chimie générale.</i>

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

ROUVIER, chargé du cours.	<i>Chimie minérale.</i>
IMBERT, chargé du cours	<i>Minéralogie et Hydrologie.</i>
PLAN, chargé du cours.	<i>Matière médicale.</i>
GAY, chargé du cours	<i>Organographie.</i>
ASTRE,	<i>Pharmacie chimique.</i>

Agrégés

MM. N...

N...

C. ASTRE (A. ☉), chargé des fonctions.

Secrétaire honoraire: F.-J. BLAISE (I. P. ☉).

Secrétaire: H. GOT (I. P. ☉).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A LA MÉMOIRE DE MES FRÈRES

A MA MÈRE

A MES FRÈRES

A MES SŒURS

A mon beau-frère Docteur GOULARD

A mon beau-frère DAGIER, Pharmacien

A mes belles-sœurs

A MES PARENTS

A MONSIEUR FR. GAY

PROFESSEUR DE PHARMACIE

Hommage respectueux.

A MES MAITRES

MEIS ET AMICIS

CH. BUNEL.

INTRODUCTION

La vaseline a pris une telle importance dans la pratique pharmaceutique, et a rendu des services tellement signalés en thérapeutique, qu'il nous a paru intéressant de grouper dans un travail succinct l'histoire de ce composé complexe.

Ce corps existe tout formé dans les pétroles, d'où on le retire par des procédés variés : à ce titre, nous avons cru que nous ne pouvions aborder l'étude de la vaseline qu'après avoir dit quelques mots des pétroles. Nous avons scindé notre travail en plusieurs chapitres :

- CHAPITRE I^{er}. — *Généralités sur les pétroles.*
- CHAPITRE II. — *Composition chimique des pétroles.*
- CHAPITRE III. — *Produits retirés des pétroles par l'industrie.*
- CHAPITRE IV. — *La vaseline. — Ses préparations.*
- CHAPITRE V. — *Vaselines employées et conditions exigées par les diverses pharmacopées.*
- CHAPITRE VI. — *Composition chimique de la vaseline. — Propriétés.*
- CHAPITRE VII. — *Comparaison de l'axonge, de la vaseline et de la lanoline au point de vue de l'absorption cutanée.*
- CHAPITRE VIII. — *Préparations galéniques.*

Avant d'aborder l'étude de notre sujet, nous présentons à tous nos maîtres de l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier l'hommage de notre reconnaissance pour le savant enseignement qu'ils n'ont cessé de nous distribuer pendant le cours de nos études.

Nous demandons à M. le professeur Gay de vouloir bien accepter l'expression de notre gratitude en échange des bienveillants conseils qu'il nous a si gracieusement prodigués pendant la rédaction de ce modeste travail.

DE LA VASELINE

CHAPITRE I^{er}

GÉNÉRALITÉS SUR LES PÉTROLES

1° *État naturel.* — Les huiles minérales naturelles ou pétroles, bitumes, naphtes, ont été connus dès les temps les plus anciens.

Le pétrole (naphte, huile de pène), est un bitume liquide, composé presque exclusivement de carbures d'hydrogène plus ou moins visqueux, plus ou moins colorés en brun, d'une odeur forte et tenace, très combustible, brûlant avec une flamme blanche, éclairante en dégageant une fumée très épaisse.

Le pétrole est très abondant dans la nature. Dans un grand nombre de localités, il sort de terre comme une source ; ailleurs, il constitue des nappes souterraines puissantes, qu'on exploite par des puits qui sont souvent jaillissants. Aussi ce liquide a-t-il été connu et même employé pour le chauffage et l'éclairage depuis la plus haute antiquité.

Dans nombre de localités où il n'arrive pas naturellement à la surface du sol à l'état liquide, il émet des vapeurs abondantes qui se dégagent par des fissures; on enflamme ces vapeurs, de façon à produire une flamme que les habitants utilisent pour leurs usages domestiques.

Le pétrole était employé à l'éclairage du temps d'Alexandre. On l'utilise depuis des siècles dans certaines localités de l'Italie, de la Perse, de l'Inde, des bords de la mer Caspienne, à Iowa, dans l'Amérique du Nord; mais l'emploi du pétrole n'a pris une certaine importance qu'à partir de 1869. Déjà, depuis 1830, de nombreuses tentatives avaient été faites pour employer dans l'éclairage les huiles minérales qu'on retire des schistes, du liquide du Boghead et du Cannel coal par distillation.

En 1853, une société fut fondée en vue d'entreprendre une exploitation régulière des mines de la Pensylvanie, et un traitement rationnel du produit brut. Jusqu'en 1859, les sources exploitées, peu abondantes, ne donnaient qu'un faible rendement; mais à cette époque, on rencontra, par des sondages allant parfois à plus de 200 mètres de profondeur, des gisements très riches et même des sources jaillissantes. L'exploitation prit alors une activité extraordinaire: on rencontra des puits qui purent donner, pendant des mois entiers, jusqu'à 3,000 barils par jour.

2° *Gisements.* — Aujourd'hui, on connaît des gisements de pétrole en un grand nombre de points du globe, d'une richesse très variable. En France on ne connaît qu'une seule source de pétrole, à Gabian (Hérault); encore ne donne-t-elle qu'une quantité insignifiante de liquide: moins d'un litre par jour. Les principaux gisements exploités sont ceux de l'Amérique du Nord (parallèlement aux monts Alleghanys), ceux de Bakou (Caucase), près de la mer Caspienne, qui

sont peut-être les plus abondants du globe, ceux de Rangoon en Birmanie. Mais on en retire aussi de divers autres points du Caucase et de la Russie, du Hanovre, du duché de Brunswick, de Hongrie, de Croatie, de Valachie, de l'océan Indien, d'Égypte, du Pérou, de la République Argentine, de la Bolivie, de la Californie.

CHAPITRE II

COMPOSITION CHIMIQUE DES PÉTROLES ET PRODUITS DIVERS QUI Y ONT ÉTÉ SIGNALÉS

1° Composition des pétroles d'Amérique. — La composition des pétroles est fort complexe; elle varie en outre très considérablement d'un pays à l'autre. Les pétroles d'Amérique sont constitués par des mélanges de tous les carbures de la série forménique $C^4 H^{2n+2}$. Ces carbures ont une température d'ébullition de plus en plus élevée, à mesure qu'ils sont plus condensés : c'est ainsi que les gaz qui se dégagent spontanément du sol dans le voisinage des mines à pétrole, sont constitués par du méthane, CH^4 , et ses homologues les plus voisins, l'éthane $C^2 H^6$, le propane $C^3 H^8$. Au contraire, la paraffine, qui est une des parties les moins volatiles du pétrole, est un mélange d'hydrocarbure très condensé, bouillant entre 280° et 400 degrés.

Pelouze et Cahours y ont trouvé les carbures saturés, depuis l'hydrure de méthyle jusqu'à l'hexadécyle, qui bout à 280° :

Méthane ou Hydrure de	Méthyle.	}	Gaz se dégageant des mines.
Éthane	» d'Éthyle.		
Propane	» de Propyle.		
Butane	» de Butyle.		
Pentane	» d'Amyle.	}	Éther de pétrole. — Distillant de 45° à 70°.
Hexane	» d'Exyle.		
Heptane	» d'Heptyle.		
Octane	» Octyle.		
Nonane	» Nonyle.	}	Essence minérale. — Distillant de 70° à 120°.
Décane	» Décyle.		
Undécane	» Undécyle.		
Duodécane	» Duodécyle.		
Tridécane	» Tridécyle.	}	Huile lampante. — Distillant de 150° à 280°.
Tétradécane	» Tétradécyle.		
Pentadécane	» Pentadécyle.		
Hexadécane	» Hexadécyle.		
.	.	}	Huiles lourdes. — Distillant de 280° à 400°.
.	.		
.	.		
.	.		

Les paraffines sont constituées par les carbures allant de $C^{19}H^{40}$ à $C^{30}H^{62}$; des carbures plus condensés encore restent dans les goudrons qui sont les résidus de la distillation.

Outre ces carbures forméniques, les pétroles d'Amérique semblent renfermer quelques hydrocarbures lourds qui appartiennent à la série C^4H^{24} , et particulièrement C^5H^{40} , C^6H^{42} , C^7H^{44} , C^8H^{46} .

H. Deville (1), qui s'est surtout occupé de leurs propriétés physiques, a cependant déterminé la composition élémentaire des pétroles; le carbone varie de 80,4 à 87,1 p. 100, et il oscille généralement entre 83,5 à 85.

L'hydrogène représente 11 à 16 p. 100, 12 à 14 d'ordinaire.

Le reste, qui est très faible, est constitué surtout par l'oxygène 1 à 2 p. 100.

(1) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 5^e série, T. XXIV, p. 230.

Cependant M. Markownikow a rencontré 5. 25 p. 100 d'oxygène dans la fraction d'une huile russe distillant vers 225 degrés.

M. Schorlemmer a découvert que le pétrole américain renferme, outre les carbures signalés divers de leurs isomères, notamment l'isopentane, l'isohexane, l'isooctane, dont les points d'ébullition sont un peu différents, ainsi que les densités. Plus tard encore, M. Morgan a signalé dans ces pétroles un 3^e heptane et, par suite, une troisième série d'hydrocarbures saturés.

M. Schorlemmer (1) y a annoncé aussi la présence de petites quantités d'hydrocarbure aromatique, la benzine, le toluène, et le xylène.

Le soufre s'y trouve aussi en très faibles proportions. Hägen a discerné du sulfure de carbone dans les produits légers d'un pétrole pensylvanien, et il y a, dans les huiles de Lima aux États-Unis, du soufre en quantité telle, qu'on y a renoncé pour l'éclairage, et qu'on le réserve pour le chauffage.

Le soufre est le plus souvent à l'état de composés thiophéniques.

Souvent l'action de la soude, dans le raffinage, en enlève la majeure partie.

2° *Compositions Chimiques des pétroles de Russie.* — Les pétroles du Caucase, et en particulier ceux de Bakou, sont constitués par les carbures éthyléniques, $C^{12}H^{24}$, ou paraffènes.

Les pétroles de Galicie contiennent à fois des carbures forméniques, des carbures benzéniques, des paraffènes.

(1) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 5^e série, T. XXIV, p. 234.

M. Markownickow (1) a trouvé aussi, dans les pétroles allemands, des hydrocarbures aromatiques moins riches en hydrogène que ceux de la série benzénique, la naphthaline, des isomères de celle-ci et des hydrocarbures $C^{10}H^{14}$, $C^{11}H^{12}$, $C^{12}H^{14}$, $C^{13}H^{14}$: suivant M. Krämer, ces derniers n'appartiendraient pas à une nouvelle série ; ils seraient des produits de condensation des naphtènes.

M. Kramer a signalé dans les fractions supérieures des pétroles, l'existence de terpènes et de polyterpènes.

De nombreux autres produits ont été isolés dans les portions lourdes de pétroles distillés : ces composés seraient des produits de décompositions opérées par la chaleur et le charbon. MM. Prunier et Varenne ont retiré de ces résidus de rédistillations prolongées : l'anthracène, le chrysène, le pyrène, phénanthrène, le chrysogène, le rétène, la benzérythrène. Beaucoup d'autres produits de décomposition ont été signalés par les nombreux chimistes qui ont étudié les pétroles ; mais leur étude ni leur énumération ne rentrent dans le cadre de ce travail succinct.

Nous n'entrerons pas d'avantage dans les détails industriels du raffinage des pétroles ; nous nous contenterons de signaler les produits les plus importants qu'utilise le commerce.

(1) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 5^e série, T. xxiv, p. 235.

CHAPITRE III

PRODUITS RETIRÉS DES PÉTROLES PAR L'INDUSTRIE

(A). — Pétroles américains

Les pétroles bruts d'Amérique, soumis à des distillations fractionnées, fournissent divers produits qu'on peut diviser en trois classes (1) : (a) les essences, (b) les huiles lampantes, (c) les huiles lourdes.

(a) ESSENCES. — 1° *Cymogène*. — Gazeux à la température ordinaire, liquéfiable; bout à 0°; densité = 0,538 — Utilisé dans la fabrication de la glace.

2° *Rigolène*. — Condensable dans la glace, bout à 18°3; densité = 0,600; anesthésique.

3° *Éther de pétrole*. — Bout de 40 à 60°; densité = 0,650 à 0,660; sert à carburer l'air pour la fabrication du gaz — Utilisé comme dissolvant des huiles grasses et du caoutchouc.

4° *Gazoline*. — On donne ce nom au mélange très complexe qu'on obtient par la rectification des essences, sans isoler les produits très légers et très volatils dont on vient de parler; bout de 50° à 90°; densité = 0,635 à 0,670 et 0,690. Sert à l'éclairage et à l'extraction des huiles de graines.

5° *Naphte*. — Bout de 80 à 110°; densité = 0,680 à 0,725; mêmes usages que la gazoline, surtout dans les pays plus chauds.

(1) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 5^e série, T. XXVIII, p. 357.

6° *Ligroïne*. — Bout de 80 à 120°, dont la densité varie de 0,710 à 0,730, employée comme dissolvant en pharmacie, comme combustible dans les lampes à éponge.

7° *Benzine*. — Bout de 120° à 150, densité = 0,720 à 0,745. Dégraissage et nettoyage des caractères d'imprimerie.

8° *Heavy naphta* ou *essence lourde*, qui est d'un usage considérable dans le chauffage; elle est trop lourde pour entrer dans les essences, et est le terme de transition entre elles et les pétroles lampants.

(b) HUILES LAMPANTES. — Elles ont une densité supérieure à celle des essences, et prennent feu au-dessus de 22°. — On peut les diviser en huiles communes de couleur jaune paille, et en huiles blanches incolores comme de l'eau.

(c) RÉSIDUS DES HUILES LAMPANTES. — *Huiles lourdes*.

Lorsque 85 à 95 p. 100 des pétroles ont distillé, il reste dans les cornues une huile lourde qui sert pour le graissage, le chauffage ou à l'extraction de la vaseline ou de la paraffine.

Ces huiles lourdes sont les résidus qui seront soumis aux divers traitements que nous indiquerons plus loin pour la préparation de la vaseline.

(B). — Pétroles de Russie

Les pétroles russes exploités aujourd'hui sont plus lourds et moins inflammables que les pétroles américains. Ils ne donnent généralement pas d'essences, et ils ne fournissent que 30 à 40 p. 100 d'huile lampante. Les résidus de la distillation ont reçu le nom de Mazout.

Résidus ou Mazout. — Le mazout qui reste dans les appareils distillatoires est employé, sur les lieux de produc-

tion et dans les pays européens, pour le chauffage et le graissage.

Les résidus considérables que laissent les pétroles de Bakou ont donné lieu à des traitements spéciaux en vue de les utiliser.

M. Berthelot avait démontré que les hydrocarbures aromatiques pouvaient résulter de l'action de la chaleur rouge sur les carbures plus riches en hydrogène et contenant un plus petit nombre d'atomes de carbone. Ainsi, l'achtylène se change en benzine, l'éthylène et la benzine en toluène et en naphthaline, etc...

En 1878, M. Liebermann et M. Burg ont dirigé dans un tube de porcelaine rempli de pierre ponce ou de charbon et porté au rouge des carbures de pétrole ; ils ont obtenu un produit très analogue au goudron de houille, duquel ils retirèrent de la benzine, du toluène et de l'anthracène.

La maison Nobel frères, à Bakou (1), a fait une grande installation en vue de retirer de ces résidus les corps dont nous venons de parler. Ces résidus contiennent 25 à 35 p. 100 d'anthracène pur, qui peut donner de l'alizarine.

Quant à la benzine, bien que distillant entre 80 et 85°, elle contient une trop forte proportion de carbures étrangers ; elle s'est montrée impropre à la fabrication industrielle de la nitro-benzine. On utilise aussi les résidus des pétroles de Russie à l'extraction d'un gaz d'éclairage et d'un goudron analogue à celui de houille et à la fabrication d'une excellente huile à graisser.

1) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 5^e série, t. VII, p. 352.

CHAPITRE IV

LA VASELINE. — SES PRÉPARATIONS

Nous passerons en revue les divers procédés qui servent à préparer la vaseline naturelle (A) et la vaseline artificielle (B).

(A) VASELINE NATURELLE (*a*) *Solide*. — 1^{er} PROCÉDÉ. — Le plus ancien, et aussi le moins compliqué, consiste à extraire du pétrole brut 85 p. 100 environ du liquide soumis à la distillation.

Le goudron semi-liquide qui reste ou huile lourde est écoulé dans des chaudières en tôle et à fond plat, où on l'évapore lentement à l'air libre tant qu'il se dégage des vapeurs âcres. Cette opération dure plus de 60 heures, et la température du liquide est maintenue entre 150 et 160° au moyen d'un bain de sable. Le nouveau résidu ainsi obtenu est mélangé à du noir animal en grains, puis filtré dans des cônes métalliques contenant aussi du noir, et disposés dans une étuve chauffée à 50° pour faciliter la filtration.

Au-dessous de chaque rangée de cônes, il y a une rigole métallique, disposée sur la base de l'étuve, qui permet au liquide filtré de se réunir dans un récipient approprié. On obtient ainsi 7 à 8 p. 100 de vaseline complètement blanche, plus des produits plus ou moins colorés suivant la plus ou moins grande énergie du noir employé; on soumet ces derniers produits à une nouvelle filtration analogue à la première pour les décolorer.

On a proposé aussi de purifier le produit ainsi obtenu par SO^4H^2 ou par un mélange d' SO^4H^2 et AzO^3H ; mais ce

procédé doit être rejeté, parce qu'il donne un produit âcre, poisseux, qu'il est à peu près impossible de débarrasser des dernières traces d'acide.

2° PROCÉDÉ. — L'imperfection de ce procédé amenait des pertes qui rendaient impraticables son emploi ailleurs que dans la contrée où les résidus des pétroles, pris à pied d'œuvre, étaient de faible valeur. La vaseline était préparée en France par la société Chesobrough, qui avait pris ses brevets en 1876 pour la fabrication de ce produit.

Cette société avait préconisé ce corps comme un produit nouveau et doué de propriétés curatives merveilleuses. Les brevets Chesobrough furent acquis par M. Lancelot, pharmacien militaire, qui fit justice de cette prétention, et présenta son produit sous le nom de « pétroline ». La méthode usitée à Aubervilliers, dans les établissements de la maison Lancelot, peut être résumée comme il suit (1) :

« L'huile de pétrole américain est évaporée sous une hotte d'un fort tirage dans de grandes chaudières en fonte aussi remplies que possible; par ce moyen, les vapeurs ne se condensent pas sur les parois pour retomber dans la chaudière, ce qui est un point capital, parce que ce sont ces produits qui donnent à la vaseline une odeur et une causticité qui doivent absolument être évitées. »

Un couvercle mobile est établi et peut être abaissé sur la chaudière en cas d'incendie; des portes en fer ferment l'enceinte pour que le tirage ait lieu en entier dans la cheminée et soit très rapide. L'huile concentrée est jetée sur de grands filtres en tôle, rappelant les formes à pains de sucre, chargés de noir animal ou d'une tourbe spéciale.

(1) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 5^e série, t. xxii, p. 519.

Ces filtres sont disposés au nombre de 90 sur 9 rangées de 10, dans une étuve en maçonnerie chauffée. La partie évasée des filtres est au ras de la surface supérieure des filtres, et le reste est enfermé dans l'étuve. La vaseline filtrée est reçue dans 9 rigoles inclinées vers l'avant du four, d'où elle s'écoule dans des vases disposés à cet effet : l'huile est brune, blonde ou blanche, suivant qu'elle a subi 1, 2 ou 3 filtrations; à la couleur près, l'huile brune est d'aussi bonne qualité que la blonde et même que la blanche. On ne perd pour ainsi dire pas d'huile dans cette filtration, parce que le noir ou la tourbe épuisée est traitée, dans un réservoir clos, par du pétrole neuf qui sert aux opérations suivantes, et le décolorant est ensuite chauffé pour en retirer l'huile qui l'imprégnait, puis revivifié par le feu.

On est convenu d'appeler la matière obtenue ainsi du nom de vaseline naturelle.

3° PROCÉDÉ. — *Méthode des dissolvants.* — Les résidus des pétroles ou huiles lourdes sont réduits aux deux tiers de leur volume par la distillation, afin de leur donner une consistance sirupeuse. On en traite alors une partie par 7 parties d'éther pétrole ($d=0,88$), et on met en contact 2 heures avec une $1/2$ partie de noir animal pulvérisé. On répète ce traitement jusqu'à ce que le liquide soit d'une limpidité parfaite (12 à 20 traitements successifs parfois); on chasse ensuite l'éther de pétrole au moyen d'un courant de vapeur d'eau.

Le produit obtenu de cette manière est huileux, incolore, inodore, insipide, à fluorescence bleue, et se prend bientôt en une masse blanche transparente, onctueuse, non cristallisée et fondant à 32° , distillant au-dessus de 300° . La composition chimique correspond à 86,5 de carbone, 13,5 d'H.

4^e PROCÉDÉ. — *Par distillation.* — En 1890, on a indiqué, pour obtenir de la vaseline, de distiller sous pression très réduite dans la vapeur surchauffée le résidu de l'huile lampante. On opère la décoloration des résidus avant de les soumettre à la distillation.

Critiquée de ce procédé : la distillation dans le vide de la vaseline naturelle a conduit MM. Bohm et Eugler aux deux observations suivantes : les points de fusion, qui s'élèvent d'abord, s'abaissent ensuite, ce qui est l'indice d'une décomposition partielle.

Les produits distillés offrent tous une structure cristalline, tandis que les résidus gardent, jusqu'à la fin, la mollesse caractéristique de la vaseline naturelle. La vaseline obtenue par ce procédé diffère donc dans sa composition des vaselines obtenues par les procédés précédents. Son point de fusion est plus élevé ; elle offre un aspect cristallin ; elle est plus cassante et se laisse moins facilement étirer, et ainsi est d'un emploi défectueux pour les usages pharmaceutiques.

(b). VASELINE LIQUIDE. — *Préparation.* — La vaseline liquide s'obtient en dissolvant la vaseline ordinaire dans le moins possible d'éther et agitant cette solution avec un peu d'alcool absolu jusqu'à formation de flocons blancs. On filtre vivement, on lave avec un peu d'alcool absolu ; on laisse égoutter, et on élimine les dernières traces d'alcool en chauffant au bain-marie.

La liqueur filtrée est de nouveau traitée par l'alcool jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de paraffine, et qu'il se sépare quelques gouttes d'huile.

Enfin, on reprend la dernière liqueur, on la distille pour enlever l'alcool et l'éther ; on dissout le résidu dans le moins

possible d'éther, et on refroidit la dissolution dans un mélange frigorifique, puis on précipite les dernières traces de paraffine dans le moins possible d'alcool; on filtre sur un entonnoir refroidi, et on reprend l'opération jusqu'à ce qu'il se forme des gouttes huileuses.

Cette préparation consiste donc à enlever à la vaseline ordinaire tout ce qu'elle renferme de paraffine.

(B). VASELINE ARTIFICIELLE. — *Sa préparation.* (1)

En 1890, on a aussi proposé le procédé suivant qui donne une pétroline artificielle, qui est fabriquée par le mélange de paraffine avec de l'huile purifiée par la méthode décrite plus loin.

L'huile lourde du commerce, pesant 0,840 à 0,850, est épurée 2 fois à l' $\text{SO}^4 \text{H}^2$ concentré, et une fois à la soude; chaque traitement est suivi d'un repos et d'un lavage à l'eau.

Ce produit est distillé dans un courant de vapeur surchauffée, mis à digérer pendant 24 heures, avec 10 p. 100 de chlorure de zinc, dans un tonneau tournant, puis agité à l'air avec 2 p. 100 d'hydrosulfite de soude, et lavé.

On opère sur 200 kilog. de paraffine, qu'on introduit dans une chaudière sphérique entourée d'un manchon; on fait arriver de la vapeur, qui élève la température à 150° , et on injecte de l'air chaud dans la paraffine, pendant 2 heures environ. On ajoute alors 200 kilog. de l'huile purifiée; on continue à chauffer sous pression pendant 24 heures; on introduit 20 kilog. de noir d'os, et on chauffe encore pendant une heure. Le liquide décoloré est enfin décanté dans le vide. Cette vaseline sert pour le graissage et la

(1) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 1^{re} série, t. xxv, p. 526.

conservation des cuirs, des objets en métal ; on l'a indiquée pour empêcher la mousse dans les sucreries, les distilleries et fabriques d'extraits.

Elle paraît posséder les qualités nécessaires, pour remplir ces usages ; en ce qui a trait à la pharmacie et à la fabrication des pommades, il est à craindre que la purification, avec des agents aussi actifs que $\text{SO}^4 \text{H}^2$ et le chlorure de zinc, l'hydrosulfite de soude, sous l'influence d'une haute température longtemps prolongée, n'altère notablement la composition des hydrocarbures saturés et, par suite, la stabilité du produit, ce qui en fait la qualité la plus précieuse. En tout cas, ce procédé fait usage de la distillation ; or, M. Riche a montré que cette opération, exécutée même dans le vide, a pour effet de diviser la matière en un solide et en un liquide aisément séparables, c'est-à-dire de lui enlever son homogénéité, qu'elle change sa nature en transformant la substance molle en une substance dure et cristalline, c'est-à-dire qu'elle lui fait perdre son onctuosité et sa viscosité.

CHAPITRE V

VASELINES EMPLOYÉES ET CONDITIONS EXIGÉES PAR LES DIVERSES PHARMACOPÉES

1° *En France*, la vaseline est employée sous deux états : blanche et jaune. Elle doit satisfaire par les conditions suivantes exigées par le Codex : « La pétroleine fond à 40° environ, elle est insoluble dans l'eau et la glycérine, peu soluble dans l'alcool bouillant, facilement soluble dans

l'éther, surtout à chaud, dans le chloroforme, le sulfure de carbone, les huiles fixes et volatiles. Elle est complètement neutre, et inaltérable à l'air. Les alcalis et les acides n'exercent à froid aucune action sur elle ; l' SO^4H^2 pur et concentré ne la colore point. Chauffée dans une capsule en porcelaine, elle se volatilise sans répandre de vapeurs âcres et sans laisser de résidu. »

Le Codex français prescrit donc l'emploi de la vaseline naturelle : nous verrons plus loin, au chapitre VI « Propriétés de la vaseline », les raisons qui justifient cette exigence.

2° *A l'Étranger*, on a employé des vaselines artificielles qui sont fabriquées de toutes pièces par simple mélange d'huile lourde et de paraffine. C'est ainsi que les pharmacopées d'Allemagne et de Belgique ont adopté une vaseline obtenue au moyen d'un mélange de paraffine et d'huiles lourdes, mélange qui a été appelé *vaseline artificielle*.

La deuxième édition du codex germanique (1882) distingue 3 produits : la paraffine solide, la paraffine liquide et l'onguent de paraffine, qui s'obtient en mélangeant au bain-marie : 1 partie de paraffine solide et 3 parties de paraffine liquide. Cette pétroleine artificielle présente, entre autres caractères, celui de fondre entre 35 et 45°, et de présenter au microscope l'aspect cristallin. « La paraffine, qui est un de ces deux éléments, doit être pure et fondre de 74 à 80° ». L'huile lourde, constituant le second composant, doit satisfaire aux prescriptions suivantes : « n'avoir pas une densité inférieure à 0,840, et ne pas bouillir au-dessous de 360°. Chauffée au bain-marie pendant un jour avec SO^4H^2 concentré, en agitant de temps à autre, elle doit brunir à peine, et l'acide doit rester incolore. Enfin, un volume

d'alcool porté à l'ébullition avec 2 ou 3 volumes de cette huile, ne doit pas colorer en rouge le papier de tournesol. »

La deuxième édition de la pharmacopée belge de 1885 donne à la substance le nom de paraffine molle, et n'est qu'une copie de la pharmacopée allemande.

La pharmacopée austro-hongroise, « 7^e édition 1889 », n'indique pas la préparation de ce produit, qu'elle nomme vaseline.

Les pharmacopées anglaise, américaine, néerlandaise, espagnole, ont adopté la pétroleine naturelle.

La pharmacopée américaine (révision décennale 1882) n'emploie pas le mot de vaseline, mais celui de pétrolatum. Elle distingue 2 variétés, l'une fondant à 51°, l'autre à 40°, qui doit être délivrée quand on n'a pas spécifié dans la prescription.

Les pharmacopées néerlandaise (1889) et espagnole (1884) la décrivent sous le nom de vaseline. La première distingue la vaseline blanche et la vaseline blonde, qui fond à 40° : on n'y spécifie pas un mode particulier de préparation.

CHAPITRE VI

1° COMPOSITION CHIMIQUE DE LA VASELINE. — 2° PROPRIÉTÉS. —

3° COMPARAISON ENTRE LA VASELINE NATURELLE ET L'ARTIFICIELLE. — 4° ESSAI D'UNE VASELINE.

La vaseline est une matière très complexe ; M. Riche en a déterminé la composition de la manière suivante (1) : « La vaseline blanche du commerce, fusible de 28° à 33°, a

(1) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 3^e série, t. II, p. 416.

été soumise à l'action de l'éther bouillant. Une partie se dissout, et, en répétant les traitements, on arriverait à tout dissoudre. L'éther filtré bouillant se prend par le refroidissement en une bouillie très blanche, possédant le reflet de la nacre, qui paraît formée de cristaux; mais par la dessiccation on n'obtient qu'une masse amorphe. Cette bouillie emprisonne une proportion d'éther considérable, et le retient avec persistance à la température ordinaire après filtration et expression.

M. Riche s'est arrangé pour ne pas dissoudre dans l'éther toute la vaseline sur laquelle il opérait, et la substance précipitée par le refroidissement de l'éther bouillant, de façon à retenir chaque fois en dissolution une certaine quantité de la matière et à isoler la partie la moins soluble dans l'éther, qu'il lavait abondamment à l'éther froid.

Il a ainsi obtenu divers produits fractionnés, inégalement solubles dans l'éther, et une substance qui est restée à l'état pâteux au fond, se dissolvant vers 15 à 20°.

On a pris ensuite les points de fusion de ces divers produits et on en a déterminé la composition élémentaire.

La consistance varie depuis l'état pâteux à la température ordinaire jusqu'à un point de fusion qui s'élève successivement, et atteint 66 degrés pour le produit le moins soluble dans l'éther.

L'analyse de ces matières a donné :

VASELINE PURIFIÉE SANS FRACTIONNEMENTS		PRODUITS OBTENUS PAR FRACTIONNEMENTS DANS L'ÉTHER FUSIBLE A					
Carbone . .	85,69	66°	62°	61°	59°	57°	Pâteux
Carbone . .	85,69	84,87	84,79	85,49	85,80	85,20	85,78
Hydrogène.	14,14	14,62	14,53	14,98	14,85	14,92	14,15
	99,83	99,49	99,32	100,17	100,65	100,12	99,93

Ces résultats montrent que ces corps sont des hydrocarbures et qu'ils possèdent la même composition, quoique ayant des points de fusion très différents.

Cette composition est celle de la paraffine, qui, retirée de différentes sources, analysée par divers auteurs, a donné à l'analyse des nombres oscillant entre :

Carbone	de 85,40 à 84,60
Hydrogène.	de 15,30 à 14,20

La vaseline est donc un mélange de paraffines douées de points de fusion très différents (depuis la température ordinaire jusqu'à 66° au moins).

Par des procédés analogues à ceux que M. Riche a employés, on peut : 1° la purifier ; 2° en retirer des produits de consistance variable, qui pourraient trouver leur application à diverses opérations pharmaceutiques.

2° *Propriétés de la vaseline* (1). — La vaseline doit être homogène, un peu longue, élastique, onctueuse, absolument neutre, inodore, insipide, et ne laisser suinter aucune goutte de liquide quand on la presse dans les doigts.

Elle fond à 35°, bout à 300 et distille sans résidu en fournissant des vapeurs douées d'une forte odeur de pétrole, la densité à 50° est d'environ de 0,840. Insoluble dans l'eau et l'alcool froid, très peu soluble dans l'alcool bouillant, elle l'est davantage dans l'éther et le chloroforme, le sulfure de carbone, les corps gras, les essences. Elle dissout un certain nombre de métalloïdes : brome, iode, phosphore, soufre, etc... et la plupart des alcaloïdes. Elle dissout encore

(1) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 5^e série, T. XXII, Appendice p. xxxi.

les essences et les parfums des fleurs, sans en altérer l'odeur caractéristique. Elle est inattaquable à l'air et possède sur les corps gras le grand avantage de ne pas rancir.

C'est d'ailleurs pour cette raison qu'on la préfère souvent à l'axonge dans la préparation des pommades.

Une bonne vaseline, mélangée à parties égales avec l'acide $\text{SO}^4 \text{H}^2$ concentré, ne doit pas se colorer après quelques heures de contact.

3° Comparaison entre les deux vaselines.—Nous avons vu au chapitre V que, dans certains pays, on substituait des vaselines artificielles à la vaseline naturelle. On a souvent essayé aussi, dans le commerce français, de vendre sous des noms plus ou moins fantaisistes (piméléine, caucasine, déodoroline, graisse minérale, etc.) des produits artificiels qui sont de simples mélanges d'ozokérite et d'huile lourde décolorée et désinfectée, ou bien encore des vaselines trop liquides de paraffine ou d'ozokérite. Ces produits sont facilement reconnaissables aux caractères suivants, et doivent être exclus en France des usages pharmaceutiques.

Ils ont un aspect grenu ; de plus, ils sont plus ou moins cassants, et ne se laissent pas étirer comme la vaseline naturelle. Au bout d'un certain temps, sous l'influence de la moindre chaleur, les parties solides se séparent et flottent dans les huiles auxquelles on les avait mélangés. Enfin, le point de fusion des vaselines artificielles est supérieur à 40° et atteint souvent 50° degrés. La vaseline naturelle paraît préférable pour les usages médicaux aux vaselines artificielles prescrites par les pharmacopées étrangères, et doit être seule employée, en France, à l'exclusion de tous les produits artificiels que nous avons mentionnés plus haut. La vaseline naturelle, comme nous l'avons vu, est compo-

sée d'huile et de paraffines de même que l'artificielle ; mais ces éléments ne sont pas au même état.

M. Riche (1) a en effet constaté, dès 1879, que, si on soumet à un abaissement de température de (-5°) une solution de vaseline naturelle dans 3 parties d'éther, il se sépare un composé solide qui reste mou et qui offre la composition de la paraffine, et la solution éthérée donne par évaporation du dissolvant de l'huile lourde et inodore.

Si l'on redissout le dépôt dans l'huile lourde, on reforme absolument la vaseline, tandis que, si l'on dissout dans cette huile de la paraffine pure, on n'obtient pas une masse demi-transparente, filante, fusible vers 350° ; c'est un produit opaque, sec et cristallin, semblable aux vaselines artificielles. Si enfin on traite par l'éther ce mélange, on n'en sépare pas le composé demi-solide et mou, mais de la paraffine solide, cristalline, fondant au-dessus de 50° .

Or, on comprend sans peine qu'un pareil mélange soit loin d'avoir, dans le pansement d'un vésicatoire, d'un érysipèle, d'une plaie, les heureux effets d'une substance onctueuse, fusible à une température voisine de celle du corps humain.

Toutes les raisons qui précèdent justifient la préférence dont la vaseline naturelle a été l'objet en France, et l'exclusion des autres produits similaires pour tous les usages pharmaceutiques.

4^e Essai d'une vaseline. — Une bonne vaseline doit répondre aux qualités que nous avons énoncées dans ce chapitre à l'article 1^{er} (propriétés de la vaseline). Mais souvent la vaseline, quoique conservant son aspect extérieur,

(1) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 4^e série, t. XXVIII, p. 331.

peut avoir été l'objet d'une falsification. La plus fréquente est l'addition de corps gras de moindre valeur; elle peut être constatée de la façon suivante: « On met 5 gr. de la vaseline à essayer avec 5 gr. de NaOH et 25 gr. d'eau pendant une demi-heure, puis on sépare la couche aqueuse et on la sursature avec de l' SO^4H^2 dilué. Aucune substance huileuse ne doit se séparer, ce qui indiquerait la présence des acides gras qu'aurait saponifiés NaOH et qu'aurait mis en liberté SO^4H^2 .

MM. Vizern et Nicolas (1) indiquent une méthode qui permet de titrer les graisses ajoutées. Elle repose sur le principe suivant: les alcalis caustiques sont sans action sur les composants normaux de la vaseline dans le milieu où on opère, tandis que, dans les mêmes conditions, ils se combinent en proportions déterminées aux matières grasses pour fournir des savons.

La présence de la vaseline n'influe en rien dans cette méthode sur la parfaite saponification des corps gras. Les divers corps gras concrets qui peuvent être employés à la falsification de la vaseline absorbent l'alcali en quantité égale à très peu de chose près.

Ce fait ressort de publications diverses, ainsi que d'essais nombreux que les auteurs ont pratiqués sur des suifs et graisses de toute nature et de toute provenance. Leurs expériences les ont conduits à admettre que 10 gr. de ces corps gras absorbent 1 gr. 635 de potasse K^2O . C'est ce nombre qu'ils prennent pour établir ultérieurement leurs calculs.

(1) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 3^e série, T. XXIV, p. 49.

Les réactifs nécessaires pour les opérations sont les suivants :

- 1° Liqueur sulfurique titrée ;
- 2° Liqueur alcaline titrée ;
- 3° Alcool à 90° neutre.

• 1° La liqueur sulfurique titrée est la liqueur normale qui se trouve dans tous les laboratoires.

2° La liqueur alcaline se prépare en dissolvant environ 20 gr. de potasse à l'alcool dans 100^{cc} d'alcool à 90°. On prend ensuite le titre et cette solution sur 10^{cc} au moyen de la liqueur sulfurique normale contenue dans une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes. Chaque dixième de centimètre cube de liqueur normale correspondant à 0 gr. 0047 de potasse K^2O , on déduit du nombre de divisions employées la richesse en potasse de 10^{cc} de liqueur alcaline. On note ce résultat.

3° Pour préparer l'alcool neutre : dissoudre 1^g de phtaléine ou phénol dans 500^{cc} d'alcool à 90° ; puis, au moyen d'une baguette de verre, ajouter le nombre de gouttes de liqueur potassique nécessaire pour produire dans le liquide une teinte très légèrement rosée.

Mode opératoire. — Mettre 10 gr. de la vaseline à essayer dans une capsule de porcelaine de 200^{cc} environ, ajouter 10^{cc} de la liqueur alcaline titrée. Porter la capsule au bain-marie pour l'y laisser jusqu'à la fin des opérations. Agiter pendant 8 minutes, au bout desquelles la saponification des corps gras est complète. Faire couler dans la capsule 50^{cc} de l'alcool neutre. Sous l'influence de la potasse en excès, toute la masse liquide prend une teinte rose foncé. Laisser arriver presque jusqu'à l'ébullition ; faire tomber goutte à goutte la liqueur normale sulfurique.

Lorsqu'on approche du terme de l'opération, le liquide devient brusquement d'un blanc laiteux. Il se produit cependant, sur les parois supérieures de la capsule, des stries liquides formant des empreintes rosées, qui indiquent que la neutralisation n'est pas complète.

A ce moment, on ne doit ajouter qu'une goutte de liqueur à la fois, en ayant soin de laver toutes les parois teintées à l'aide de l'agitateur et du liquide contenu dans la capsule. On continue jusqu'à ce que le tout soit absolument incolore : ce point est très important ; ne pas l'observer rigoureusement serait s'exposer à commettre des erreurs. L'opération est alors terminée. On lit sur la burette le nombre de divisions de liqueur sulfurique employée.

Prendre la différence entre ce nombre et celui qui avait été nécessaire pour saturer les 10^{cc} de liqueur alcaline ; cette différence, multipliée par 0,0047, donne immédiatement la quantité de potasse absorbée par la matière grasse contenue dans les 10 gr. de vaseline sur lesquels on a opéré.

Dès lors, un simple calcul donne la teneur de ces 10 gr. en matières grasses.

Soit n , la quantité de potasse absorbée, on pose :

$$n : x = 1.635 : 10$$

En multipliant le chiffre obtenu par 10, on obtient le pourcentage d'impuretés.

Autres falsifications. — On a encore falsifié la vaseline avec la cire. Cette falsification est reconnaissable à l'odeur qu'elle communique au produit. En outre, la cire élève la densité de la vaseline au-dessus du 0,860, et son point de fusion au-dessus de 44°.

Le Glycéré d'amidon a été signalé aussi comme adul-

tération de la pétrocotine. Cette fraude se reconnaîtra avec l'eau iodée, qui donne avec l'amidon une coloration bleue.

CHAPITRE VII

COMPARAISON DE L'AXONGE, DE LA VASELINE ET DE LA LANOLINE AU POINT DE VUE DE L'ABSORPTION CUTANÉE

La vaseline ayant remplacé, dans beaucoup de cas, l'axonge comme excipient, il a paru intéressant de connaître jusqu'à quel point la peau peut absorber les corps gras, et de savoir ensuite quelle différence présente l'axonge et la vaseline comme facilité d'absorption cutanée. Des expériences ont été tentées par M. Adam et Schoumacher, en vue de cette détermination (1). Les auteurs ont fait leurs recherches sur des animaux, notamment sur des chiens. Ils appliquaient une pommade à la strychnine avec les divers excipients, axonge et vaseline, sur la peau rasée des chiens.

Avec l'axonge, ils ont observé la mort des animaux soumis à l'expérience, et en ont conclu à l'absorption réelle, quoique faible, des corps gras par la peau.

Avec la vaseline, les résultats ont été négatifs. La peau intacte, d'après ces auteurs, n'absorberait donc pas les pommades à base de vaseline.

MM. Guinard et Boutet (2) ont repris les expériences

(1) *Journal des Conn. médicales*, 18 déc. 1890, d'après *Revue de Méd. Vétérin.*, et *Journal de Pharmacie et Chimie*, 5^e série, t. xxiii, p. 112.

(2) *Lyon médical*, janvier 1891.

précitées, et sont arrivés à des résultats particulièrement intéressants, par comparaison, par opposition avec ceux qui ont été publiés par MM. Adam et Schoumacher. C'est pourquoi nous croyons devoir produire les expériences faites par MM. Guinard et Boutet, avec les conclusions qu'ils en ont tirées.

Dans leurs essais sur les chiens, ces auteurs ont employé des pommades ayant pour formule :

Sulfate de strychnine, 1 gr. — Axonge, lanoline ou vaseline, 5 gr.

Ils employaient 15 gr. de ces pommades sur chacun des sujets soumis à l'expérience, et prenaient les précautions nécessaires pour que les chiens ne pussent pas se lécher, et faire pénétrer ainsi le poison par une voie autre que la peau.

Après 3 jours de contact avec l'épiderme, les pommades ne produisirent aucun effet sur ces animaux, qui se trouvèrent parfaitement des précautions exagérées que l'on avait prises pour éviter toute cause d'erreur dans les recherches que l'on se proposait d'effectuer.

D'autres expériences analogues ont été faites après lavage préalable au savon noir et à l'eau tiède des surfaces à enduire de pommade. Les résultats ont été aussi négatifs que dans la série précédente : l'absorption n'a jamais eu lieu.

Doit-on conclure, après cela, que la peau du chien absorbe ? Les auteurs ne le pensent pas.

On a objecté aux auteurs que, cliniquement, on est obligé d'admettre que, même la peau étant intacte, la pommade à l'iodure de potassium exerce une action résolutive dans les engorgements ganglionnaires où dans les hypertrophies du corps thyroïde, et qu'il est difficile d'attri-

buer à l'absorption des vapeurs d'iode l'action de la pommade à l'iodure.

Ils ont objecté la décomposition spontanée à l'air de la pommade à l'axonge et à l'iodure, en moins de 12 heures.

La lanoline iodurée émet des vapeurs d'iode au bout de 5 jours ; la vaseline iodurée reste intacte.

Ils ont ensuite, avec des pommades fraîches faites avec ces trois excipients, pratiqué des frictions sur le cou de trois jeunes gens.

Peu de temps après l'application, la pommade à l'axonge était jaune et manifestement altérée. Les urines des individus, analysées 1 heure 1/2 après l'application, contenaient de l'iode.

Avec la lanoline, ce n'est que le lendemain qu'on a constaté la présence de l'iode dans les urines ; mais la quantité a augmenté progressivement jusqu'à devenir à peu près égale à celle qui apparaît après l'emploi de la pommade à l'axonge.

Avec la vaseline, rien n'a passé pendant les deux premiers jours.

Ce n'est que le 3^e jour qu'on a pu constater des traces d'iode.

Dans ce dernier cas, les auteurs attribuent la décomposition de l'iodure aux produits de sécrétion cutanée qui s'accumulaient sur une partie non nettoyée.

MM. Guinard et Boutet ont repris ces expériences plusieurs fois sur diverses parties du corps, et sont arrivés aux conclusions suivantes :

« 1^o La peau intacte n'absorbe pas les substances incorporées dans les corps gras, ou, si elle les absorbe, ce n'est que très lentement, en proportions infinitésimales et seulement dans les régions velues.

2° Les excipients, axonge, vaseline ou lanoline, ne présentent aucun avantage au point de vue de la pénétration des médicaments à travers l'épiderme. »

MM. Guinard et Boutet ont ensuite examiné ce qui se passe quand, au lieu d'appliquer la pommade sur une surface n'absorbant pas, on la fait agir sur une muqueuse, sur une plaie.

Ils ont pris d'abord la grenouille comme sujet d'expériences. Sur de petites rondelles de papier de même dimension, ils répandaient une égale quantité de pommade à la strychnine, préparée au même titre avec les divers excipients; puis, ces sortes d'emplâtres étaient appliquées sur le dos de grenouilles ayant approximativement le même poids.

Pommade à la vaseline : manifestations toxiques après 9 minutes

—	l'axonge :	—	—	19	—
—	la lanoline :	—	—	21	—

Ces expériences ont été répétées diverses fois et ont donné des résultats analogues.

Sur une surface imprégnée d'eau, c'est donc la vaseline qui est la plus active, et c'est la lanoline qui détermine le plus lentement la mort.

Cette différence dans les propriétés osmotiques a été démontrée par d'autres sortes d'expériences.

Dans trois verres à expérience, contenant chacun 20^{cc} d'eau distillée, on fait tomber des quantités égales de pommade au ferrocyanure préparée avec les divers excipients. On recherche ensuite avec le perchlorure si le ferrocyanure a diffusé dans l'eau, et on constate que, du côté de la vaseline, le précipité est abondant, alors qu'il est très faible du côté de l'axonge et presque nul du côté de la

lanoline. Des expériences de diffusion ont amené aux mêmes conclusions.

M. Luff (1) renfermait dans des vessies de mouton maintenues dans l'eau à 36° des pommades aux trois excipients et à l'iodure de potassium. Avec la vaseline, l'iodure se retrouve dans l'eau au bout d'une heure, avec l'axonge après neuf heures ; avec la lanoline on n'observait rien, même après 24 heures.

Il restait à déterminer si la propriété osmotique des médicaments solubles, mis sous forme de pommade, est la même sur une surface absorbante imprégnée d'eau ou dans un milieu aqueux que sur une surface imprégnée de liquides organiques ou dans un milieu albumineux.

A cet effet, MM. Guinard et Boutet (2) ont préparé sur 3 cobayes un godet sous-cutané, par incision de la peau et dilacération du tissu conjonctif, et ils ont introduit, dans chacun, des quantités égales de pommades à la strychnine, avec les trois excipients.

Ces essais répétés 6 fois, la vaseline strychninée s'est montrée rapidement mortelle, la lanoline est venue ensuite, et l'empoisonnement a été très tardif avec la pommade à l'axonge.

On a vérifié ces résultats par une variante du procédé de M. Luff en se servant de vessies natatoires de poisson, dans lesquelles on introduisait une pommade au ferrocyanure de fer, préparée avec les 3 excipients.

Les vessies étaient tenues plongées dans du sérum de cheval.

(1) *Pharmaceutical Journal*, septembre 1890.

(2) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 5^e série, t. XXIV, p. 438.

Le ferrocyanure dans la vaseline diffuse le premier après 6 heures environ, dans la lanoline après 20 heures, et, avec l'axonge, une réaction appréciable n'apparaît que le surlendemain.

Les auteurs ont enfin vérifié ces résultats sur des lapins dont on avait rendu la surface cutanée absorbante, en enlevant la couche épidermique par des frottements prolongés avec de la pierre ponce.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES. — 1° Même pour les substances incorporées dans les corps gras, l'épiderme intact est toujours une barrière infranchissable.

2° Dans la majorité des circonstances où la pénétration a semblé démontrée, soit par des effets thérapeutiques, soit par l'élimination du produit par les urines, il s'agissait d'un médicament volatil et d'une absorption par les voies respiratoires.

3° Il y aurait peut-être une exception en faveur des corps émettant facilement des vapeurs, quand ils sont appliqués sur une peau fine et recouverte de poils.

Dans ce cas, c'est une pénétration des vapeurs par les follicules pileux et les glandes sébacées, et non une absorption à travers l'épiderme qui se produit. On peut accélérer cette absorption infinitésimale par des frictions énergiques, qui ont pour résultat de déterminer des tiraillements sur les follicules pileux, et de débarrasser les ouvertures des produits de sécrétions qui les remplissent.

4° La lanoline, pas plus que l'axonge et la vaseline, n'est capable de favoriser l'absorption cutanée et la pénétration des médicaments dans le système vasculaire. — Les auteurs n'ont pu parvenir à savoir si elle jouit véritable-

ment du pouvoir pénétrant intra-épidermique qu'on lui attribue.

Dans tous les cas, il faut toujours admettre que cette pénétration est assez limitée, et se borne à une imprégnation superficielle.

5° Sur les surfaces absorbantes, les trois excipients ne cèdent pas également vite leurs produits. — C'est la vaseline qui les abandonne le plus rapidement et paraît la plus favorable, quand on recherche la pénétration rapide d'un médicament devant être appliqué sous forme de pommade.

En présence des liquides organiques, la lanoline cède plus vite les médicaments que l'axonge; c'est l'inverse qui a lieu quand la surface est imprégnée d'eau.

De ces faits, il résulte que, si une pommade doit être employée dans le but de faire absorber le principe actif, l'excipient à préférer sera la vaseline. Au contraire, pour les applications devant avoir une action locale sur des surfaces absorbantes, l'axonge vaudra mieux; car cette substance retiendra plus longtemps le médicament au point où il devra agir.

Cependant, quand il s'agira d'avoir une action locale en surface rapide et énergique, une action parasiticide, par exemple, c'est encore la vaseline qui devra être préférée.

CHAPITRE VIII

PRÉPARATIONS GALÉNIQUES

1° *Vaselés solides*. — Nous avons vu plus haut que la vaseline était inattaquable à l'air, et que la plupart des agents chimiques, dans les conditions où se font les pommades, n'avaient pas d'action sur cet excipient absolument neutre. Les pommades faites avec de la vaseline possèdent la propriété de ne jamais rancir ; et c'est pour cette raison que, dans la pratique, on substitue de plus en plus ce dernier véhicule à l'axonge.

Nous donnerons quelques exemples de préparations où la supériorité de la vaseline sur l'axonge est très marquée et évidente.

La pommade soufrée et le cérat soufré s'altèrent très rapidement et acquièrent une odeur très désagréable ; tandis qu'une pommade faite avec :

Vaseline.	90 gr.
Soufre porphyrisé.	10 gr.

est d'une conservation indéfinie, et se prépare en faisant fondre la vaseline à une douce chaleur, et en la versant par petites parties sur le soufre. Il faut agiter le mélange en triturant jusqu'à complet refroidissement.

La vaseline, chauffée à 150° en présence du soufre, en dissout 6 p. 100. Cette dissolution pourrait trouver son emploi en thérapeutique ; car souvent le soufre agit à très petites doses.

La pommade d'Helmerich pourrait être formulée :

Soufre porphyrisé	10
Carbonate de potasse	5
Eau distillée	5
Vaseline	40

Dissoudre le sel dans l'eau, ajouter le soufre et la vaseline; renverser le tout dans un mortier chauffé, et triturer jusqu'à complet refroidissement. Cette pommade ne durcit pas et peut être préparée d'avance, ce qui la fera préférer à celle faite avec l'axonge.

Pour la préparation des pommades avec les sels mercuriels, la vaseline a encore remplacé avec avantage l'axonge et les autres graisses. C'est ainsi que les pommades au précipité rouge et à l'oxyde jaune se font avec la vaseline au lieu d'axonge.

La pommade de Régent se formule maintenant :

Porphyriser	{ Acétate de plomb	1
	{ Oxyde rouge de mercure . . .	1
Ajouter en triturant : Camphre en poudre . . .		0,10
Puis : Vaseline . . .		48

Broyer jusqu'à mélange homogène.

Dans cette formule, la vaseline a été substituée au beurre frais.

L'Académie de médecine a adopté la formule suivante de vaseline au sublimé :

Sublimé	1
Vaseline blanche	100

Mêlez la vaseline avec le sublimé.

Cette pommade est usitée en obstétrique, et sa formule a été rendue légale par décret du 9 juillet 1890, qui autorise

en même temps les pharmaciens à la délivrer, sur la seule prescription d'une sage-femme diplômée, par pots de 30 gr. portant sur étiquette rouge les indications suivantes :

Vaseline au sublimé à 1 p. c. POISON

On a proposé une *vaseline mercurielle* en raison des avantages spéciaux à la vaseline comme excipient inaltérable.

Au point de vue de la préparation, certains ont vanté l'emploi de la vaseline comme facilitant l'extinction du mercure.

D'autres la prohibent, parce que l'extinction n'est pas possible.

Les essais de M. le professeur Gay ont confirmé cette dernière assertion : l'extinction du mercure est impossible dans ce véhicule.

Toutefois, on peut toujours obtenir un vaselé mercuriel au moyen d'un intermède, par exemple par le procédé suivant :

Mercure	500
Lanoline	50
Vaseline	450

Eteindre le mercure dans la lanoline et incorporer la vaseline.

2° *Vaselés liquides*. — Comme la vaseline, dont elles ne sont qu'une partie, les huiles liquides de vaseline peuvent remplacer avantageusement les huiles animales et végétales, pour les mêmes raisons que l'axonge cède la place à la

vaseline. Mais c'est surtout comme véhicule dans certaines injections hypodermiques que cet excipient est appelé à rendre de grands services.

D'après M. A. Meunier de Lyon (1), les vaselines se diffusent très aisément dans tous les tissus; de plus, leur diffusibilité varie en sens inverse de leur consistance, et elles la conservent quand elles tiennent en mélange un microbicide.

Les vaselines liquides antiseptiques, injectées sous la peau, sont diffusées sans réaction ni douleur, pourvu que les corps employés soient purs et à des doses de tolérance.

Le procédé opératoire recommandé par l'auteur pour la préparation des dissolutions d'essences dans les vaselines, consiste à agiter vivement l'essence avec la vaseline pure, à laisser reposer et à filtrer sur deux feuilles de papier Berzélius.

Voici les formules de quelques injections hypodermiques :

1° Eucalyptol pur.	5
Iodoforme . . ,	0.25
Vaseline liquide	20 00

Les injections sont faites sur le côté de la cuisse, par exemple. La dose tolérée varie de 1 gr. à 15 gr. par jour.

2° Menthol pur	40
Vaseline liquide.	90

(1) *Bulletin de thérapeutique*, Union Pharmac., 15 février 1887, p. 49 et p. 96.

Faire fondre le menthol dans la vaseline à une douce chaleur au bain-marie; filtrer sur un double papier Berzélius.

3°	Thymol pur	4
	Vaseline liquide.	200

Opérer comme pour le menthol.

4°	Phénol.	4
	Vaseline liquide.	100

Même préparation.

5°	Eugénol.	3
	Vaseline liquide.	100

Mélanger, puis filtrer sur papier Berzélius.

Ces mélanges doivent être obtenus avec le véhicule stérilisé par la chaleur. On peut même y joindre l'action de l'alcool.

Pour empêcher la douleur, on peut ajouter du chlorhydrate de cocaïne, 1 centigr. par CC. d'injection Blondel (1).

Injection de mercure métallique. — Huile grise. — Julien et Luton (de Reims) ont les premiers pratiqué des injections de mercure chez les animaux. Cette méthode a été appliquée à l'homme et vulgarisée en France par Balzer (1888), en Allemagne par Neisser.

On a proposé plusieurs procédés pour confectionner cette injection dans laquelle le mercure doit être émulsionné. Nous nous contenterons de rappeler les deux plus pratiques.

(1) *Journal de Pharmacie et Chimie*, 5^e série, t. xxviii, 238, 1893.

1° *Procédé Neisser et Beausse*

Mercure.	20
Teinture éthérée de Benjoin.	5
Huile de vaseline.	40

Agitez le mercure et la teinture dans un matras bouché jusqu'à extinction du mercure. Décantez l'éther surnageant, et triturez le mercure éteint avec l'huile seule ou additionnée d'un peu de vaseline solide, en été, si la consistance est trop faible. Rincez le matras avec un peu d'éther, ajoutez celui-ci au contenu du mortier et triturez de nouveau.

1^{cc} = 0 gr. 35 environ de mercure. (Sec. Aud. mais erreur, ne doit égaler que 0 gr. 20 environ.)

La consistance du produit est bonne, mais le mercure éteint se dépose trop vite; de plus, la préparation est très longue et exige environ 4 heures.

2° *Procédé Gay* (1)

M. le professeur Gay a décrit un procédé très expéditif, qui est employé avec succès dans la préparation de cette injection à la pharmacie des hospices de Montpellier.

L'émulsion obtenue est de bonne consistance, très stable et inaltérable.

Mercure	20
Lanoline.	5
Huile de vaseline . . .	35

(1) *Gazette hebdm. des Sciences médicales Montpellier*, 1891, p. 273.

Éteignez le mercure dans la lanoline, dans un mortier légèrement chauffé; ajoutez l'huile en en réservant une petite partie qui sert à rincer le mortier.

1^{cc} = 0,22 (environ de Hg)

Précautions d'asepsie. — Lavez le mercure à l'alcool absolu dans un vase stérilisé, puis à l'eau distillée bouillie, et séchez avec du papier filtre stérilisé.

Faites flamber de l'alcool absolu dans le mortier au contact du pilon. Stérilisez à l'étuve à 120° la vaseline et la lanoline.

Conservez dans un flacon à large ouverture, stérilisé ainsi que le bouchon qui doit le fermer.

Cette injection n'est pas suivie d'accidents locaux; elle donne lieu seulement à un peu d'induration.

Le mercure passe rapidement dans l'économie; l'élimination peut être constatée au bout de 2 heures dans les sécrétions.

Elle est maximum au 4^e jour.

Vaseline iodée. — On a proposé de substituer à la teinture d'iode une solution de ce corps dans l'huile de vaseline.

Pour obtenir ce vaselé iodé, on peut dissoudre 10 gr. d'iode dans 9,5 d'éther, mélanger cette solution à 120 gr. de vaseline liquide et faire évaporer ensuite l'éther.

Cette solution s'altérerait moins rapidement que la teinture alcoolique d'iode.

LISTE DES PRÉPARATIONS

AMMONIAQUE PURE.

ÉTHÉR RECTIFIÉ.

ACIDE CHROMIQUE.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM.

VASELÉ MERCURIEL.

VASELÉ D'HELMERICH.

HUILE GRISE.

GAZE IODOFORMÉE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER,
Montpellier, le 6 Avril 1894.
Le Recteur de l'Académie,
J. GÉRARD.

VU ET APPROUVÉ,
Montpellier, le 6 Avril 1894.
Le Directeur,
F. JEANJEAN.

